

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



REC'D 03 APR 2000

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 FEV. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**SIEGE**

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Téléfax : 01 42 62 55 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

<p>Réserve à l'INPI</p> <p>DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>19.03.99</b></p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>99 03463 -</b></p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>7</b></p> <p>DATE DE DÉPÔT <b>19.03.99</b></p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p><b>CABINET CHAILLOT</b></p> <p><b>B.P. 74</b></p> <p><b>16/20 Avenue de l'Agent Sarre</b></p> <p><b>92703 COLOMBES CEDEX</b></p> <p>n° du pouvoir permanent <b>B1222FR (AM1435)</b> références du correspondant <b>01 41 19 27 77</b> téléphone</p>	
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;">demande initiale</p> <p><input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p>Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p style="text-align: center;"><b>Procédé de polymérisation des oléfines en présence de complexes du nickel et système catalytique correspondant</b></p>		<p>3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF</p> <p>Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p style="text-align: center;"><b>ELF ATOCHEM S.A.</b></p> <p>Forme juridique</p> <p style="text-align: center;"><b>société anonyme</b></p> <p>Nationalité (s) <b>Française</b></p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p style="text-align: center;"><b>4/8, Cours Michelet</b></p> <p style="text-align: center;"><b>92800 PUTEAUX</b></p> <p style="text-align: right;">Pays</p> <p style="text-align: right;"><b>FRANCE</b></p>	
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>			
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE			
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date			
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)</p> <p><b>G. CHAILLOT, Mandataire 92-1048</b></p>		<p>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</p>	

*2*

**DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9903463

**TITRE DE L'INVENTION :**

Procédé de polymérisation des oléfines en présence de complexes  
du nickel et système catalytique correspondant

**LE (S) SOUSSIGNÉ (S)**

ELF ATOCHEM S.A.

**DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

TOMOV Atanas

1, rue du Tonkin  
Résidence Ronsard  
69100 VILLEURBANNE  
FRANCE

SPITZ Roger

30, rue Jean Broquin  
69006 LYON  
FRANCE

SAUDEMONT Thierry

Maison Bergeras, Route d'Orthez  
64270 SALIES DE BEARN  
FRANCE

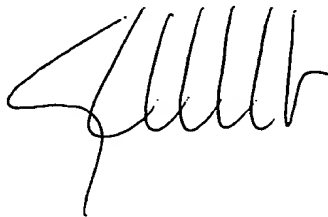
**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

19 Mars 1999

G. CHAILLOT, Mandataire

32-1048



PROCÉDÉ DE POLYMÉRISATION DES OLÉFINES EN PRÉSENCE DE COMPLEXES DU NICKEL ET SYSTÈME CATALYTIQUE CORRESPONDANT.

La présente invention concerne la polymérisation des oléfines en présence d'un complexe bimétallique du nickel formé *in situ*.

Les polymères de l'éthylène et autres oléfines ont un attrait commercial important. Les applications de ces polymères sont extrêmement nombreuses, allant des produits de bas poids moléculaires pour les lubrifiants et les graisses, aux produits de plus hauts poids moléculaires pour la fabrication de fibres, de films, d'objets moulés, d'élastomères, etc. Dans la plupart des cas, les polymères sont obtenus par polymérisation catalytique des oléfines au moyen d'un composé à base d'un métal de transition. La nature de ce composé a une très forte influence sur les propriétés du polymère, son coût, sa pureté. Etant donné l'importance des polyoléfines, il y a un besoin permanent d'améliorer les systèmes catalytiques et d'en proposer de nouveaux.

Il existe une variété de catalyseurs homogènes ou hétérogènes de polymérisation ou de copolymérisation de l'éthylène. Parmi les familles les plus connues, on peut citer par exemple les catalyseurs de type "Ziegler" faisant intervenir des complexes organométalliques des métaux des groupes III et IV ou les catalyseurs de type "Philipps" faisant intervenir des complexes du chrome. Mais il existe également des catalyseurs à base de nickel utilisés en particulier depuis de nombreuses années pour la production d' $\alpha$ -oléfines. Certains systèmes possèdent en plus une certaine tolérance envers les milieux polaires.

Parmi les nombreux systèmes catalytiques exposés dans la littérature, il a été décrit par exemple l'association entre un complexe de nickel, tel que le bis-1,5-cyclooctadiène, avec des dérivés de l'acide benzoïque comme l'acide 2-mercaptobenzoïque ou l'acide 3,5-diaminobenzoïque (US-A-3 637 636) ou avec des ligands organophosphorés tertiaires chélatants (US-A-3 635 937,

US-A-3 647 914) ou encore avec les acides glycoliques, thioglycoliques ou thiolactiques (US-A-3 661 803). Dans US-A-3 686 159 est décrite l'utilisation d'un complexe de nickel au degré zéro, comme de nouveau le  
5 bis-1,5-cyclooctadiène, avec un ligand ylde phosphoré. Les inventions ci-dessus ont en commun la formation *in situ* dans le milieu de polymérisation de l'espèce active.

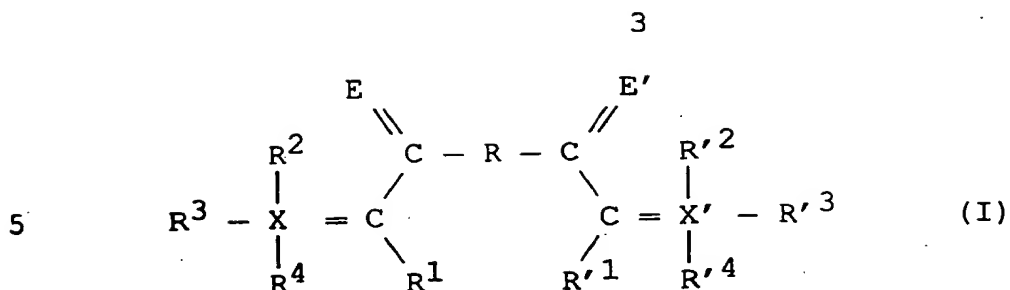
D'autres méthodes, comme dans le brevet américain US-A-4 716 205 ou le brevet bulgare BG 60319, revendiquent  
10 des systèmes catalytiques du nickel qui peuvent être isolés, mais il est nécessaire d'introduire dans le milieu de polymérisation un composé accepteur capable d'extraire un des ligands du complexe du nickel pour le rendre actif. La technique *in situ* ne permet pas d'isoler le système  
15 catalytique de manière à identifier précisément sa structure mais la démarche a le mérite d'être simple et elle limite les manipulations des catalyseurs, qui est source de pollution.

La présente invention se rapporte à l'utilisation  
20 de nouveaux ligands qui, utilisés *in situ* avec un complexe de nickel au degré zéro en présence d'au moins une oléfine, comme l'éthylène ou un mélange d'éthylène avec une ou plusieurs autres oléfines, permettent d'obtenir une polyoléfine comme le polyéthylène ou un copolymère de  
25 l'éthylène, de haute masse, avec une très forte activité même en présence d'un milieu polaire.

La présente invention a donc d'abord pour objet un système catalytique caractérisé par le fait qu'il est constitué par :

- 30 (A) au moins un ligand pouvant être représenté par la formule générale (I) :



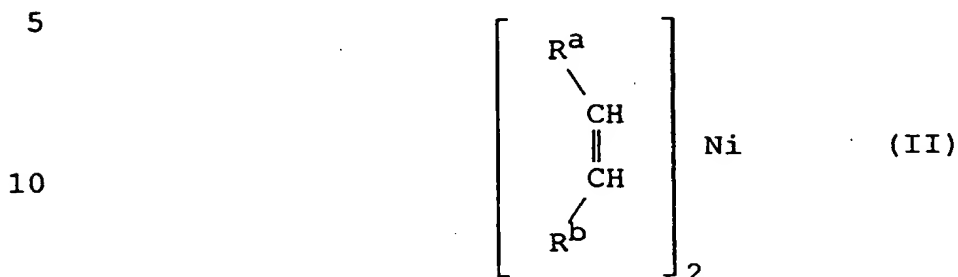


dans laquelle :

- E et E' représentent chacun indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ;
  - X et X' représentent chacun indépendamment un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;
  - les radicaux R<sup>1</sup> et R'<sup>1</sup>, pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi :
    - . l'hydrogène ;
    - . les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
    - . les radicaux aryle ;
    - . les radicaux arylalkyle ;
    - . les radicaux alkylaryle ;
    - . les halogènes ;
    - . le radical hydroxyle ;
    - . les radicaux alkoxyde ;
    - . - C - OR', où R' représente un radical
- $$\begin{array}{c}
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}$$
- hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone ;
- . -SO<sub>3</sub>Y, où Y est choisi parmi Li, Na, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NR<sub>4</sub><sup>++</sup> (où R'' représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone) ;
  - les radicaux R<sup>2</sup>, R'<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R'<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R'<sup>4</sup>, pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, et les radicaux arylalkyle ; et
  - R est un radical bivalent ; et

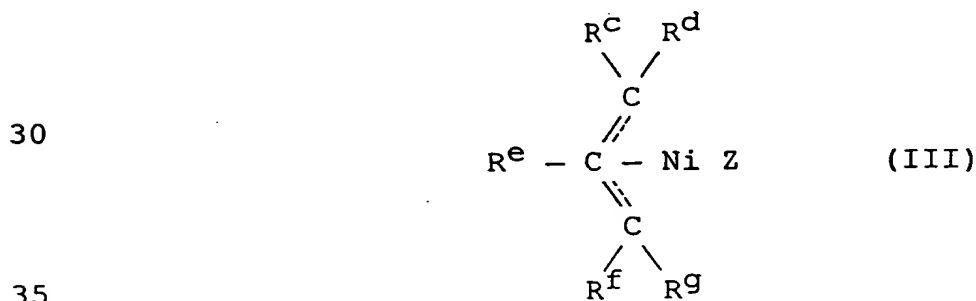
(B) au moins un composé du nickel choisi parmi :

(B1) les complexes de nickel de degré d'oxydation zéro, pouvant être représentés par la formule générale (II) :



dans laquelle  $R^a$  et  $R^b$  représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, pouvant posséder jusqu'à 8 atomes de carbone,  $R^a$  et  $R^b$  pouvant former ensemble un groupement aliphatique divalent de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques comme seules insaturations carbone-carbone ;

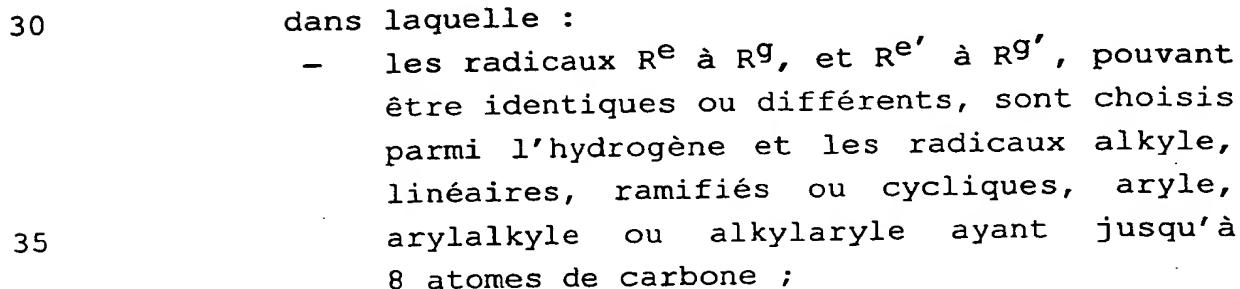
(B2) les nickels  $\pi$ -allyles, pouvant être représentés par la formule générale (III) :



dans laquelle :

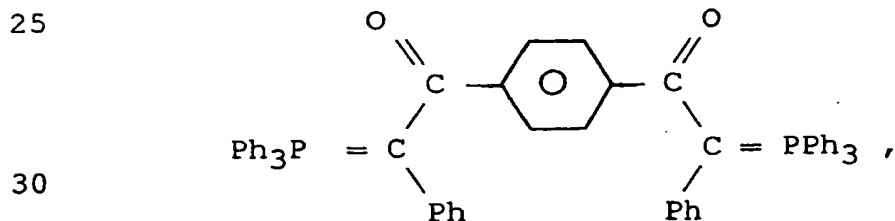
- les radicaux  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$  pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi

- (B3) les composés de type bis-allyle nickel pouvant être représentés par la formule générale (IV) :



- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical  $R^c$  ou  $R^d$  pouvant former avec un radical  $R^e$  ou  $R^f$  ou  $R^g$  un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 5 atomes de carbone, et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ;
- un radical  $R^{c'}$  ou  $R^{d'}$  pouvant former avec un radical  $R^{e'}$  ou  $R^{f'}$  ou  $R^{g'}$  un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 5 atomes de carbone, et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques.

Dans la formule (I), de préférence, E et E' sont séparés par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination ; de préférence encore, le nombre minimal d'atomes entre E et E' dans la formule (I) est de 3 à 40. Par nombre minimal d'atomes entre E et E', on entend le nombre minimal d'atomes que l'on rencontre dans la molécule lorsque l'on passe de l'atome E à l'atome E' en suivant les liaisons atome par atome. A titre d'exemple, si le ligand comprend la structure :

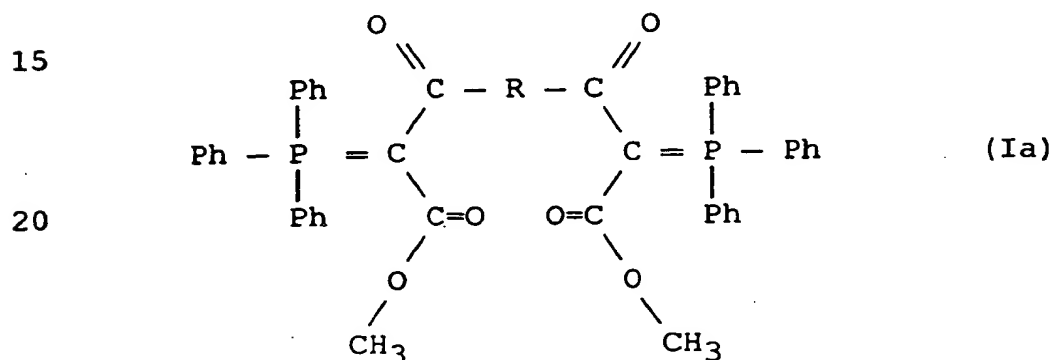


dans laquelle Ph représente un radical phényle, le nombre minimal d'atomes entre les atomes d'oxygène est de 6, car il n'est pas possible de rencontrer moins de 6 atomes lorsque l'on passe du premier au second oxygène.

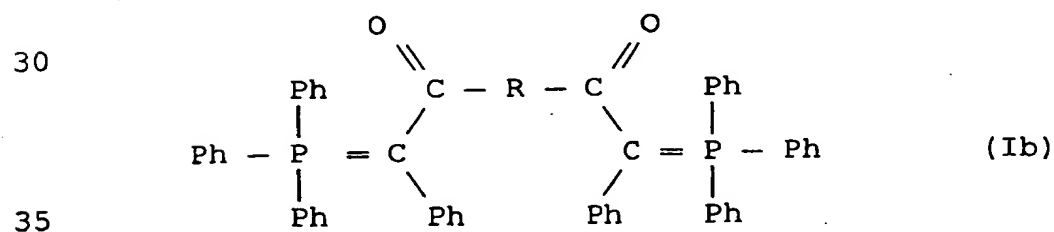
Par ailleurs, dans la formule (I), R est choisi notamment parmi :

- les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant, par exemple, de 2 à 38 atomes de carbone, comme les radicaux alkylène, alcénylène, arylène, cycloalkylène, bicycloalkylène, alkylarylène ; et
- 5 le radical 1,1'-ferrocénylène éventuellement substitué, par exemple par un ou deux radicaux monovalents comme  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$  ou  $-\text{SO}_3\text{Y}$ , R' et Y ayant les significations déjà
- 10 données.

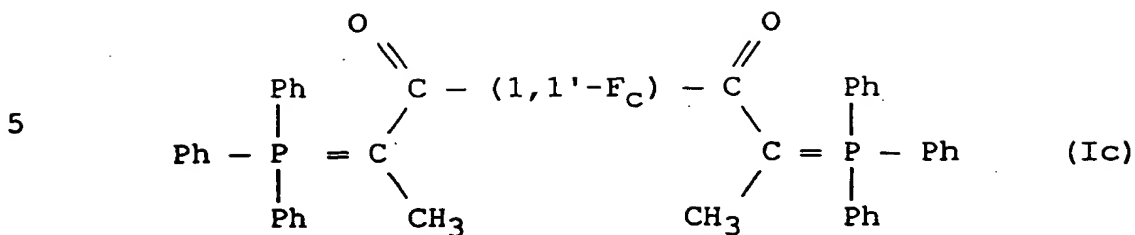
A titre d'exemples, le ligand de formule (I) peut être l'un de ceux comprenant les structures suivantes :



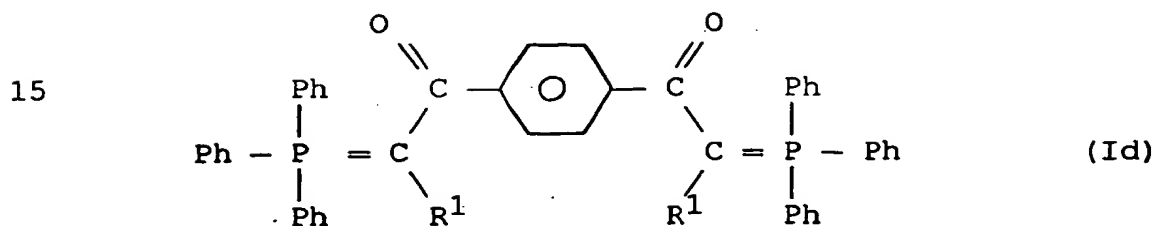
25 où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]heptène-2 ;  $-(\text{CH}_2)_4-$  ou  $-(\text{CH}_2)_8-$  ;



où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]-heptène-2 ; ou  $-(\text{CH}_2)_8-$  ;

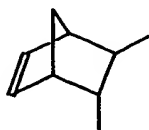


10 où 1,1'-F<sub>C</sub> représente un radical-1,1'-ferrocénylène ;  
et



où les R<sup>1</sup> représentent H ou Ph ou SO<sub>3</sub>Na ou  $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ .

Le radical 5,6-bicyclo[2.2.1]heptène-2 peut être  
25 représenté par :



A titre d'exemples de composés du nickel (B<sub>1</sub>), première famille citée de composés de nickel oléfiniques utilisables comme précurseurs catalytiques, on peut citer :

30 . le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) ;  
 . le bis(cyclooctatétrène)nickel(0) ; et  
 . le bis(1,3,7-octatriène)nickel(0).

Les nickel n-allyles (B<sub>2</sub>) sont une autre famille de composés de nickel oléfiniques utilisables comme  
 35 précurseurs catalytiques. Dans ces composés, l'entité nickel est liée à un groupe n-allyle caractérisé par la

délocalisation de la contribution électronique du groupe  $\pi$ -allyle sur trois atomes de carbone contigus.

Dans les composés de nickel (B2), ainsi que dans les composés de type bis-allyle nickel (B3) - constituant la troisième famille des composés de nickel oléfiniques utilisables comme précurseurs catalytiques, un groupement  $\pi$ -allyle possède généralement de 3 à 12 atomes de carbone ne possédant pas d'autres insaturations aliphatiques, sauf s'il contient un cycle fermé.

10 A titre d'exemples de composés du nickel (B2), on peut citer :

- . le chlorure de  $\pi$ -allyl nickel ;
- . le bromure de  $\pi$ -allyl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -crotyl nickel ;
- 15 . le chlorure de  $\pi$ -méthylallyl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -éthylallyl nickel ;
- . le bromure de  $\pi$ -cyclopentylallyl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclooctényl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclooctadiényl nickel ;
- 20 . le bromure de  $\pi$ -cinnamyl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -phénylallyl nickel ;
- . le bromure de  $\pi$ -cyclohexényl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclododécényl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclododécatriényl nickel ;
- 25 . l'acétate de  $\pi$ -allyl nickel ;
- . le propionate de  $\pi$ -méthylallyl nickel
- . l'octoate de  $\pi$ -cyclooctényl nickel ;
- . le méthoxylate de  $\pi$ -cyclooctényl nickel ; et
- . l'éthoxylate de  $\pi$ -allyl nickel.

30 Bien que les halogénures (B2) ci-dessus existent probablement indépendamment sous la forme de dimères, pour la clarté de la présente description, ils sont cités sous la forme d'espèces monomériques.

A titre d'exemples de composés du nickel (B3), on peut citer :

- . le nickel bis- $\pi$ -allylique ;
- . le nickel bis- $\pi$ -méthallylique ;
- . le nickel bis- $\pi$ -cinnamyle ;

- . le nickel bis-n-octadiényle ;
- . le nickel bis-n-cyclohexényle ;
- . le nickel n-allyl-n-méthallylique ; et
- . le nickel bis-n-cyclooctatriényle.

5 De préférence, les composants (A) et (B) sont présents dans des quantités telles que le rapport molaire nickel sur ligand(s) est compris entre 1 et 100, de façon davantage préférée, entre 2 et 50.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un système catalytique tel que défini ci-dessus, dans un milieu diluant.

Conformément à un mode de réalisation particulièrement préféré du procédé selon l'invention,

- 15 - dans une première étape, on introduit dans un réacteur, séparément ou simultanément, chacun des constituants (A) et (B) se trouvant en solution dans un solvant inerte, ainsi que le milieu réactionnel ; et
- 20 - dans une seconde étape, on introduit le ou les oléfines, la (co)polymérisation ayant lieu à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 25 et 250°C, et à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars, de préférence de 1 à 100 bars.

25 Comme indiqué ci-dessus, on introduit les constituants (A) et (B) dans un rapport molaire nickel sur ligand(s) de préférence compris entre 1 et 100, de façon davantage préférée entre 2 et 50.

Le solvant inerte dans lequel se trouvent les constituants (A) et (B) pour la première étape est un solvant compatible avec les opérations à mener. A titre

30 d'exemples de tels solvants, on peut citer tous ceux compatibles avec la polymérisation des oléfines par une catalyse organométallique, en particulier les hydrocarbures aliphatiques saturés, alicycliques saturés, aromatiques,

35 comme l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane, le cycloheptane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le toluène,



l'orthoxylène, le paraxylène et tout mélange des composés ci-dessus.

Les solvants inertes de chacun des constituants (A) et (B) peuvent être identiques ou différents.

5 Le milieu réactionnel du procédé selon l'invention peut être constitué par un milieu organique, ou bien il peut comprendre une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus de 30% en poids d'eau. Dans ce dernier cas, la phase aqueuse peut être la seule phase liquide du milieu  
10 réactionnel (excepté les solutions des constituants (A) et (B)). Egalement dans ce cas, le milieu peut comprendre une phase organique liquide.

La concentration du constituant (A) dans le solvant inerte est comprise de préférence entre  
15 0,1 micromole et 100 millimoles par litre de solution ; et la concentration du constituant (B) dans le solvant inerte est comprise de préférence entre 0,1 micromole et 200 millimoles par litre de solution.

Le procédé selon l'invention est, d'une manière  
20 générale réalisé sous atmosphère inerte.

Dans une étape préliminaire, on peut mettre en contact les constituants (A) et (B) en solution dans leur solvant inerte, pendant une durée de 30 secondes à 15 minutes, de préférence de 30 secondes à 10 minutes, avant  
25 leur introduction dans le milieu réactionnel, cette étape de précontact étant réalisée également sous atmosphère inerte, à une température comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 70°C.

Les constituants (A) et (B) qui se trouvent en  
30 solution dans leur solvant inerte, peuvent également être introduits de façon séparée sans ordre préférentiel dans le milieu réactionnel, celui-ci étant maintenu à une température de 0 à 100°C, en particulier de 10 à 70°C.

On peut choisir le milieu de polymérisation  
35 (milieu organique) ou la phase organique d'un milieu de polymérisation comprenant une phase aqueuse liquide parmi :  
- les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures

aromatiques et leurs mélanges, en particulier parmi l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane, le cycloheptane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le toluène, l'orthoxyène, le paraxyène et tout mélange de ces composés ; et

- dans la mesure où les conditions de polymérisation les conservent sous forme liquide, les  $\alpha$ -oléfines, telles que le propylène, le butène, l'hexène ou le 4-méthylpentène-1, les diènes non conjugués, tels que le 1,9-décadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,13-tétradécadiène, le biscyclo(2,2,1)-hepta-2,5-diène, et leurs mélanges.

Ce milieu organique pourrait également être choisi parmi les alcools, étant par exemple un monoalcool ou un diol, comprenant par exemple 5 à 20 atomes de carbone ; les éthers comprenant par exemple 3 à 15 atomes de carbone, comme par exemple le tétrahydrofuranne ou le dioxanne ; et les esters comprenant par exemple de 2 à 15 atomes de carbone, comme par exemple l'acétate d'éthyle ou de butyle ou de vinyle, ou l'acrylate de méthyle.

Dans le cas où le milieu de polymérisation comprend une phase aqueuse, au cours de la polymérisation, le milieu de polymérisation comprend ladite phase aqueuse liquide, une phase solide constituée par le polymère solide issu de la polymérisation, et comprend également, suivant l'état physique de l'oléfine à polymériser, au moins une autre phase gazeuse et/ou une autre phase liquide. Si une oléfine à polymériser est liquide dans les conditions de température et de pression de la polymérisation, cette oléfine pourra faire partie d'une phase organique liquide distincte de la phase aqueuse liquide. Une telle phase organique liquide peut également comprendre un solvant organique, tel que ceux indiqués ci-dessus, de ladite oléfine.

Les constituants de l'éventuelle phase organique liquide sont suffisamment insolubles dans l'eau pour que, compte tenu de sa quantité mise en jeu, la phase aqueuse contienne toujours plus de 30 % d'eau.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend deux phases liquides distinctes, celle-ci peut par exemple être en présence de façon que la phase différente de la phase aqueuse représente 1 à 50 % du volume de la phase aqueuse.

La phase aqueuse peut comprendre au moins 40 %, voire au moins 50 %, voire au moins 60 %, voire au moins 70 %, voire au moins 80 % en poids d'eau.

La phase aqueuse peut comprendre sous forme solubilisée un composé organique pouvant être un alcool ou une cétone ou un diol tel qu'un glycol, par exemple l'éthylène glycol, ou le propane diol ou le butane diol. Ce composé organique peut avoir pour fonction d'augmenter la solubilité de l'oléfine à polymériser dans la phase aqueuse.

Le milieu de polymérisation est de préférence agité. L'agitation est de préférence suffisante pour répartir les différentes phases de façon uniforme dans le réacteur.

Au moins un agent dispersant peut être ajouté au milieu de polymérisation. Un tel agent dispersant peut en particulier être utilisé lorsque le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide, auquel cas il aide à la dispersion de ladite phase organique liquide sous forme de gouttelettes entourées par la phase aqueuse continue.

Dans ce cas, les constituants (A) et (B) ayant été principalement solubilisés dans la phase organique liquide, la polymérisation se déroule principalement dans les gouttelettes, ces dernières présentant généralement un diamètre moyen compris entre 100  $\mu\text{m}$  et 3 millimètres.

L'agent dispersant peut être l'un de ceux connus pour avoir cette fonction, comme par exemple un alcool polyvinylique, la méthycellulose, une gélatine, le kaolin, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, le silicate de magnésium, le phosphate tricalcite, ou une combinaison de plusieurs de ces agents dispersants.

L'agent dispersant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport

d'eau utilisé et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau utilisé.

Au moins un agent émulsifiant peut être ajouté au milieu polymérisation. L'usage d'un tel agent émulsifiant est en particulier recommandé lorsque l'on souhaite que la polymérisation mène à un latex, c'est-à-dire à un ensemble de particules de polymère présentant un diamètre moyen en nombre inférieur à 1 micromètre, lesdites particules étant dispersées dans la phase aqueuse. Lorsqu'un agent émulsifiant est utilisé, il n'est généralement pas nécessaire que le milieu de polymérisation contienne un agent dispersant.

A titre d'agent émulsifiant, on peut utiliser l'un quelconque des agents tensio-actifs connus qu'il soient anioniques, non-anioniques ou même cationiques. En particulier, on peut choisir l'agent émulsifiant parmi les anioniques tels que les sels de sodium ou de potassium d'acides gras, notamment le laurate de sodium, le stéarate de sodium, le palmitate de sodium, l'oléate de sodium, les sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'alcool gras, notamment le laurysulfate de sodium, les sels de sodium ou de potassium d'esters sulfosucciniques, les sels de sodium ou de potassium des acides alkylarylsulfoniques, notamment le dodécylbenzène sulfonate de sodium, et les sels de sodium ou de potassium de monosulfonates de monoglycérides gras, ou encore parmi les tensio-actifs non ioniques tels que les produits de réaction entre l'oxyde d'éthylène et les alkylphénols. On peut bien entendu utiliser des mélanges de tels agents tensio-actifs.

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau, et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau.

Dans un tel procédé comprenant un agent émulsifiant et une phase organique liquide, les constituants (A) et (B) ayant été principalement solubilisés dans ladite phase organique liquide, l'agent émulsifiant étant en quantité supérieure à la concentration micellaire critique,

la polymérisation se déroule dans les gouttelettes de phase organique liquide, lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ , et dans les micelles lesquelles présentent généralement un diamètre  
5 moyen compris entre 1 nanomètre et 100 nanomètres. Un tel procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en émulsion" sauf qu'il n'est pas radicalaire. Lorsque dans un tel procédé, on augmente la concentration en agent émulsifiant, on augmente l'importance relative de la  
10 polymérisation se déroulant dans les micelles et l'on favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Dans ce cas de la présence d'une phase organique liquide, lorsque la quantité d'agent émulsifiant est telle que toute la phase organique liquide est présente dans les micelles,  
15 le procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en microémulsion" sauf que la polymérisation n'est pas radicalaire.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend une base organique liquide et un agent émulsifiant,  
20 il est possible d'ajouter au milieu un co-tensio-actif comme on le fait pour les procédés de polymérisation en miniémulsion. Un tel co-tensio-actif présente généralement une solubilité dans l'eau inférieure à  $1 \times 10^{-3}$  mole par litre à 20°C. Un tel co-tensio-actif peut, par exemple,  
25 être l'hexadécane ou l'alcool cétylique. Il peut être présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau et de préférence le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2. La présence de ce co-tensio-actif permet, grâce également à un cisaillement  
30 suffisant du milieu, l'obtention de gouttelettes de phase organique liquide inférieures à 1  $\mu\text{m}$  et favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Le cisaillement suffisant peut par exemple être obtenu par ultrasons ou par un homogénéisateur (comme un appareil du  
35 type ultraturax ou diax 600 de la société Heidolph). Une fois obtenue la taille caractéristique ( $<1 \mu\text{m}$ ) des gouttelettes, l'agitation peut être poursuivie avec un

cisaillement moins vigoureux, du type des cisaillements utilisés pour les procédés de polymérisation en suspension.

Pour le cas où un solvant organique a été utilisé celui-ci peut, si cela est souhaité, être éliminé par évaporation.

Le procédé selon l'invention mène à des particules de polymère dont le diamètre peut aller de 10 nanomètres à 5 millimètres.

Pour le cas où la polymérisation comprend un agent émulsifiant, un latex est obtenu. A l'issue de la polymérisation réalisée en présence d'un agent émulsifiant, le latex contient éventuellement des particules ayant tendance à décanter et il peut être souhaité de procéder à une séparation, par exemple par filtration de façon à éliminer ces particules ne faisant pas partie du latex.

Les conditions de polymérisation, à savoir quantité des ingrédients dans le milieu de polymérisation et degré de conversion de monomère en polymère, peuvent être adaptées de façon que le latex présente un taux de solide allant de 0,1 à 50% en poids.

L'oléfine destinée à être polymérisée est introduite sous agitation suffisante du milieu de polymérisation, par exemple une agitation allant de 10 à 10 000 révolutions par minute. L'oléfine peut être introduite sous forme liquide ou gazeuse, suivant son état physique.

Les températures et pressions de polymérisation ont été indiquées ci-dessus.

Pour le cas où seul l'éthylène est polymérisé, un homopolyéthylène haute densité est obtenu. La polymérisation de l'éthylène avec au moins une autre oléfine que l'éthylène mène à l'obtention d'un polymère de l'éthylène de plus faible densité que l'homopolyéthylène haute densité précédemment évoqué. Suivant la quantité et la nature du ou des comonomère(s) de l'éthylène, il est donc possible d'obtenir un polymère de l'éthylène haute densité (polyéthylène haute densité), ou un polymère de l'éthylène moyenne densité (polyéthylène moyenne densité) voire, à fort

taux de comonomère, un polymère de l'éthylène basse densité (polyéthylène basse densité).

Comme cela est d'usage pour les polymères de l'éthylène, on entend par "haute densité" le fait que la  
 5 densité soit supérieure à 0,940, par moyenne densité le fait que la densité aille de 0,925 à 0,940 et par basse densité le fait que la densité soit inférieure à 0,925.

La polymérisation peut donc mener à un latex d'au moins une oléfine, c'est-à-dire à un polymère comprenant des  
 10 unités polymérisées d'au moins une oléfine, le cas échéant avec d'autres unités de monomère polymérisé. En particulier, si au moins une oléfine est l'éthylène, un latex d'un polymère de l'éthylène peut être obtenu.

Le procédé selon l'invention peut donc mener à un  
 15 latex d'un polymère de l'éthylène haute densité ou à un latex d'un polymère de l'éthylène moyenne densité, voire d'un polymère de l'éthylène basse densité.

Dans le cadre de la présente demande, le terme polymère doit être pris dans son sens général, de sorte  
 20 qu'il recouvre les homopolymères copolymères, interpolymères et mélanges de polymères. Le terme polymérisation doit également être pris dans un sens général équivalent.

L'ensemble des oléfines comprend celui des  $\alpha$ -oléfines. Comme oléfines, on peut citer l'éthylène, le  
 25 propylène, le cyclopentène, le 1-hexène, le 3-méthyl-1-pentène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1,4-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 1-octène, le 1-décène, et les oléfines cycliques comme le cyclohexène. L'ensemble des oléfines inclut également les composés de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{G}$   
 30 dans laquelle n représente un nombre entier allant de 2 à 20, et G représente un radical pouvant être choisi dans la liste suivante :

-OH, -CHOHCH<sub>2</sub>OH, -OT, -CF<sub>3</sub>, -COOT, -COOH, -Si(OH)<sub>3</sub>,  
 -Si(OT)<sub>3</sub>, T représentant un radical hydrocarboné comprenant  
 35 de 1 à 20 atomes de carbone. On mentionne en particulier les cas où au moins une oléfine est l'éthylène.

Le procédé selon l'invention peut être mené en discontinu (batch en anglais), en semi continu ou en continu.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, on a utilisé les abréviations suivantes :

- Masse moléculaire moyenne en poids :  $\overline{M_w}$
- Polymolécularité (masse moléculaire moyenne en poids/masse moléculaire moyenne en nombre) :  $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ .

#### 10 EXEMPLE 1 : Polymérisation de l'éthylène

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, sous atmosphère d'azote, on place 42 ml de toluène et 67 mg du ligand exo,endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphénylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, soit une concentration de 1,9  $\mu$ mole/ml (Solution 1).

Dans un second tube de Schlenck de 200 ml, on place 41,2 ml de toluène et 56 mg de bis (1,5-cyclo-octadiényl)nickel, soit une concentration de 4,9  $\mu$ moles/ml (Solution 2).

Dans un réacteur métallique de 1 litre, muni d'une agitation, on introduit à température ambiante, successivement, sous atmosphère d'azote et sous agitation de 250 tpm, 500 ml de toluène, 10 ml de Solution 2, et 5 ml de Solution 1, soit un rapport molaire nickel/ligand de 5. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous 1 bar d'azote et à 65°C pendant 10 minutes.

On introduit ensuite de l'éthylène de manière à avoir une pression absolue dans le réacteur de 5 bars. La pression est maintenue constante tout au long de la polymérisation grâce à une alimentation continue d'éthylène dans le réacteur.

Après une heure de polymérisation, on récupère 86 g de polyéthylène, soit une productivité de  $8,8 \times 10^6$  g de polymère/mole de ligand.

Le polyéthylène présente les caractéristiques suivantes :



- $\overline{M}_w = 35\,600$  g/mole ;
- $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 10,2$  ;
- Point de fusion (mesuré par DSC - Differential Scanning Calorimetry) =  $129,4^\circ\text{C}$

## 5 EXEMPLE 2 : Polymérisation du propylène

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, sous atmosphère d'azote, on place 51 ml de toluène et 86 mg du ligand exo,endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphénylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, soit une concentration de 2,6  $\mu\text{mole/ml}$  (Solution 3).

Dans un second tube de Schlenck de 200 ml, on place 37,1 ml de toluène et 101 mg de bis (1,5-cyclo-octadiényl)nickel, soit une concentration de 2,6  $\mu\text{moles/ml}$  (Solution 4).

Dans un réacteur métallique de 1 litre, muni d'une agitation, on introduit à température ambiante, successivement, sous atmosphère d'azote et sous agitation de 250 tpm, 500 ml de toluène, 10 ml de Solution 4, et 5 ml de Solution 3, soit un rapport molaire nickel/ligand de 9,6. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous 1 bar d'azote et à  $65^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes.

On introduit ensuite du polypropylène de manière à avoir une pression absolue dans le réacteur de 5 bars. La pression est maintenue constante tout au long de la polymérisation grâce à une alimentation continue de polypropylène dans le réacteur.

Après une heure de polymérisation, on récupère une solution jaunâtre qui, après évaporation, fournit 1 g d'un polymère ayant l'aspect d'une graisse. La productivité est de  $0,1 \times 10^6$  g de polymère/mole de ligand.

- $\overline{M}_w = 6\,941$  g/mole ;
- $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4,5$  ;
- Le point de fusion (mesuré par DSC) est de  $119^\circ\text{C}$ .

EXEMPLE 3 : Copolymérisation de l'éthylène et du propylène

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, sous atmosphère d'azote, on place 56,8 ml de toluène et 91 mg du ligand exo,endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphenyl-  
 5 phosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, soit une concentration de 2,0  $\mu$ moles/ml (Solution 5).

Dans un second tube de Schlenck de 200 ml, on place 91,4 ml de toluène et 132 mg de bis (1,5-cyclo-octadiényl)nickel, soit une concentration de 5,3  $\mu$ moles/ml  
 10 (Solution 6).

Dans un réacteur métallique de 1 litre, muni d'une agitation, on introduit à température ambiante, successivement, sous atmosphère d'azote et sous agitation de 250 tpm, 500 ml de toluène, 20 ml de Solution 6, et 5 ml de  
 15 Solution 5, soit un rapport molaire nickel/ligand de 10,8. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous 1 bar d'azote et à 65°C pendant 10 minutes.

On introduit ensuite un mélange gazeux 80/20 massique éthylène/propylène, de manière à avoir une pression  
 20 absolue dans le réacteur de 5 bars. La pression est maintenue constante tout au long de la polymérisation grâce à une alimentation continue du mélange 80/20 massique éthylène-propylène dans le réacteur.

Après une heure de polymérisation, on récupère  
 25 92 g d'un polymère ayant l'aspect d'une graisse. La productivité est de  $9,4 \times 10^6$  g de polymère/mole de ligand.

- $\overline{M}_w = 4\,166$  g/mole

- $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,9$

L'infrarouge du produit indique une incorporation  
 30 du propylène qui ne dépasse pas 5%.

EXEMPLE 4 : Copolymérisation de l'éthylène et du propylène en émulsion

Dans un tube de Schlenck de 2,5 l, on introduit  
 1,5 l d'eau permutée, dans laquelle on fait barboter de  
 35 l'azote pendant 24 h. On prélève 200 ml de cette eau que

l'on introduit dans un tube de Schlenck de 300 ml avec 6 g de laurylsulfate de sodium (SLS) et l'on fait barboter de l'azote pendant 2 h. On ajoute ensuite 3 ml d'hexadécane. Le contenu du deuxième tube de Schlenck est réintroduit dans  
5 le premier tube.

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, on introduit 35 mg du ligand exo, endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2(triphénylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5 et 263 mg de bis (cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel, sous  
10 forme pulvérulente (soit un rapport molaire nickel/ligand de 22,2), puis 50 ml de toluène ; et l'on agite pendant 1 minute à température ambiante. Cette solution est additionnée à la phase aqueuse. Le tout est ensuite homogénéisé, toujours sous atmosphère d'azote, au moyen d'un  
15 homogénéisateur ultraturax pendant 1 minute à 1 500 révolutions par minute. La miniémulsion obtenue est introduite dans un réacteur métallique de 6 l muni d'une agitation mécanique et maintenu à 45°C.

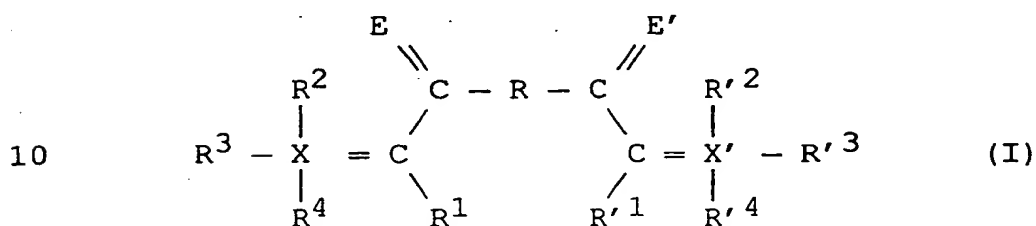
Le réacteur est placé sous 2 bars d'un mélange  
20 76/24 massique éthylène/propylène, et sa température est portée à 65°C avec une agitation de 400 révolutions par minute. Lorsque la température a atteint 65°C, la pression d'éthylène est portée à 20 bars et maintenue constante pendant 1 heure.

25 La température est ensuite abaissée à 20°C et le réacteur est dégazé progressivement en 20 minutes. On récupère 29,3 g de polymère sous la forme d'une dispersion qui sédimente lentement. Le point de fusion du produit récupéré est de 110°C.

## REVENDICATIONS

1 - Système catalytique caractérisé par le fait qu'il est constitué par :

(A) au moins un ligand pouvant être représenté par la  
5 formule générale (I) :



dans laquelle :

- E et E' représentent chacun indépendamment un  
15 atome d'oxygène ou de soufre ;
- X et X' représentent chacun indépendamment un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ;
- les radicaux  $\text{R}^1$  et  $\text{R}'^1$ , pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi :

- 20 . l'hydrogène ;
- . les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
- . les radicaux aryle ;
- . les radicaux arylalkyle ;
- 25 . les radicaux alkylaryle ;
- . les halogènes ;
- . le radical hydroxyle ;
- . les radicaux alkoxyde ;
- . - C - OR', où R' représente un radical  
30  $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone ;

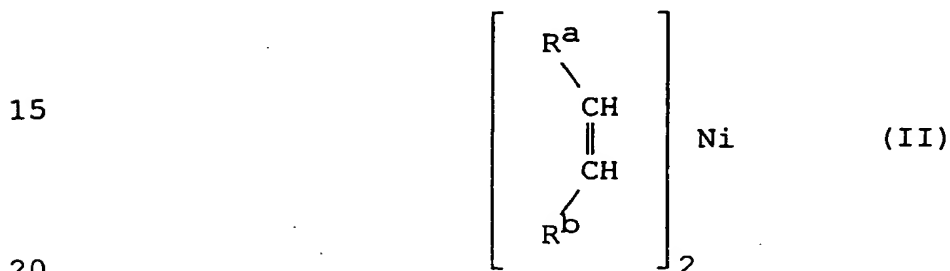
- . -SO<sub>3</sub>Y, où Y est choisi parmi Li, Na, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,  
35 NR<sub>4</sub><sup>+</sup> (où R'' représente un radical

hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone) ;

- les radicaux  $R^2$ ,  $R'^2$ ,  $R^3$ ,  $R'^3$ ,  $R^4$  et  $R'^4$ , pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle, linéaires ramifiés ou cycliques, et les radicaux arylalkyle ;
- R est un radical bivalent ; et

(B) au moins un composé du nickel choisi parmi :

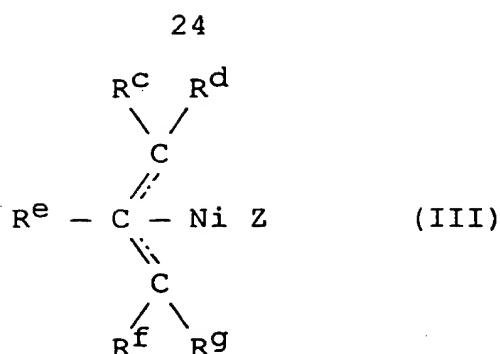
(B1) les complexes de nickel de degré d'oxydation zéro, pouvant être représentés par la formule générale (II) :



dans laquelle  $R^a$  et  $R^b$  représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, pouvant posséder jusqu'à 8 atomes de carbone,  $R^a$  et  $R^b$  pouvant former ensemble un groupement aliphatique divalent de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques comme seules insaturations carbone-carbone ;

(B2) les nickels n-allyles, pouvant être représentés par la formule générale (III) :

5



10

dans laquelle :

15

- les radicaux  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$  pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle,

20

- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;

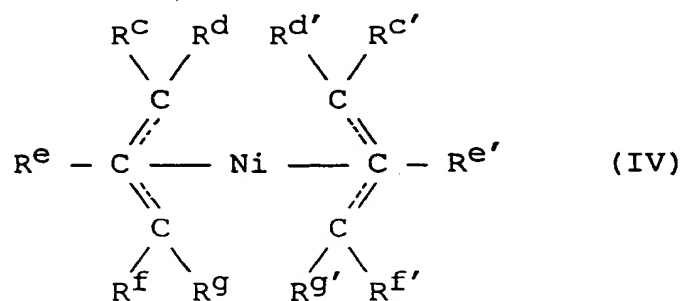
25

- un radical  $R^c$  ou  $R^d$  pouvant former avec un radical  $R^e$  ou  $R^f$  ou  $R^g$  un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ; et

- Z représente un halogène, un alcoxy ou un alcanoyloxy ;

(B3) les composés de type bis-allyle nickel pouvant être représentés par la formule générale (IV) :

30



35

dans laquelle :

- les radicaux  $R^e$  à  $R^g$ , et  $R^{e'}$  à  $R^{g'}$ , pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryle, arylalkyle ou alkylaryle ayant jusqu'à 8 atomes de carbone ;
- les lignes en pointillés représentent la délocalisation électronique sur les trois atomes de carbone contigus ;
- un radical  $R^c$  ou  $R^d$  pouvant former avec un radical  $R^e$  ou  $R^f$  ou  $R^g$  un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques ;
- un radical  $R^{c'}$  ou  $R^{d'}$  pouvant former avec un radical  $R^{e'}$  ou  $R^{f'}$  ou  $R^{g'}$  un groupe alcène divalent ayant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant posséder jusqu'à trois doubles liaisons oléfiniques.

2 - Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), E et E' sont séparés par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination.

25 3 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), le nombre minimal d'atomes entre E et E' est de 3 à 40.

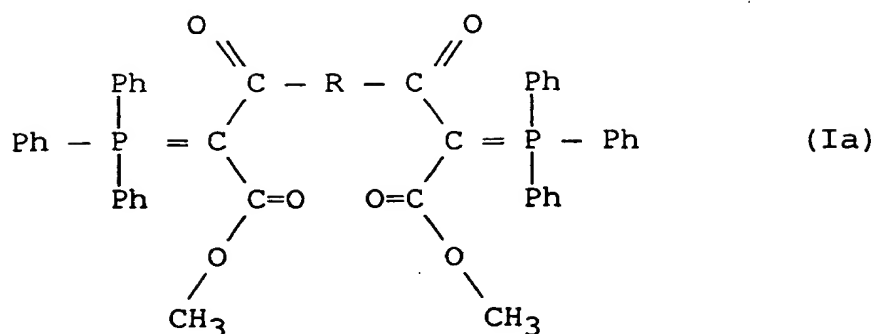
30 4 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé par le fait que, dans la formule (I), R est choisi parmi :

- . les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant de 2 à 38 atomes de carbone ; et
- . le radical 1,1'-ferrocénylène éventuellement substitué.

35 5 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le ligand de formule (I) comprend l'une des structures suivantes :

5

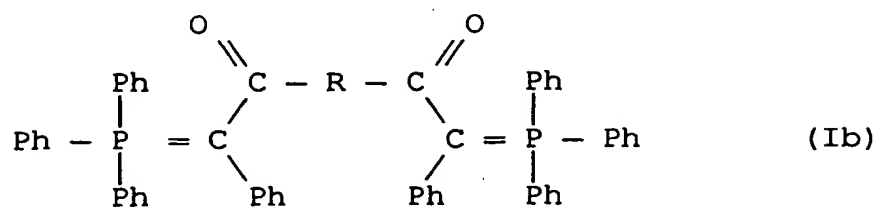
10



où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]heptène-2;  
 $-(\text{CH}_2)_4-$  ou  $-(\text{CH}_2)_8-$  ;

15

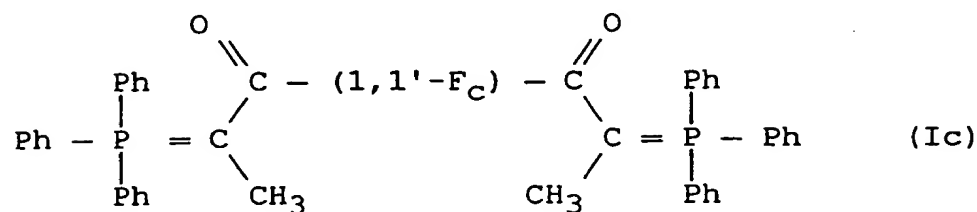
20



25

où R représente un radical 5,6-bicyclo[2.2.1]-  
 heptène-2 ; ou  $-(\text{CH}_2)_8-$  ;

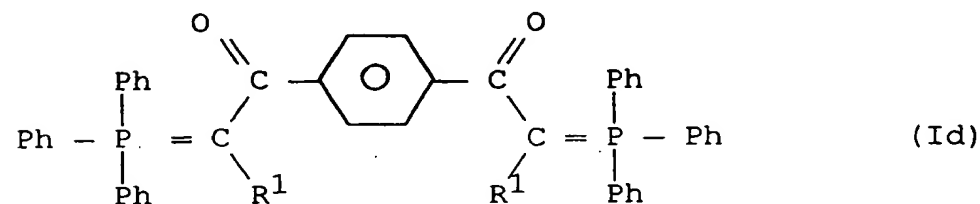
30



35

où  $1,1'\text{-F}_c$  représente un radical-1,1'-ferrocénylène ;  
 et

40



45

où les  $\text{R}^1$  représentent H ou Ph ou  $\text{SO}_3\text{Na}$  ou  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ .



6 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le composé du nickel (B<sub>1</sub>) est choisi parmi :

- . le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) ;
- 5 . le bis(cyclooctatétraène)nickel(0) ; et
- . le bis(1,3,7-octatriène)nickel(0).

7 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que, dans un composé de nickel (B<sub>2</sub>) ou (B<sub>3</sub>), un groupement  $\pi$ -allyle  
10 possède de 3 à 12 atomes de carbone ne possédant pas d'autres insaturations aliphatiques, sauf s'il contient un cycle fermé.

8 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le composé  
15 du nickel (B<sub>2</sub>) est choisi parmi :

- . le chlorure de  $\pi$ -allyl nickel ;
- . le bromure de  $\pi$ -allyl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -crotyl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -méthylallyl nickel ;
- 20 . le chlorure de  $\pi$ -éthylallyl nickel ;
- . le bromure de  $\pi$ -cyclopentylallyl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclooctényl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclooctadiényl nickel ;
- . le bromure de  $\pi$ -cynnamyl nickel ;
- 25 . le chlorure de  $\pi$ -phénylallyl nickel ;
- . le bromure de  $\pi$ -cyclohexényl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclododécényl nickel ;
- . le chlorure de  $\pi$ -cyclododécatriényl nickel ;
- . l'acétate de  $\pi$ -allyl nickel ;
- 30 . le propionate de  $\pi$ -méthylallyl nickel
- . l'octoate de  $\pi$ -cyclooctényl nickel ;
- . le méthoxylate de  $\pi$ -cyclooctényl nickel ; et
- . l'éthoxylate de  $\pi$ -allyl nickel.

9 - Système catalytique selon l'une des  
35 revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le composé du nickel (B<sub>3</sub>) est choisi parmi :

- . le nickel bis- $\pi$ -allylique ;
- . le nickel bis- $\pi$ -méthallylique ;

- . le nickel bis-n-cynnamyle ;
- . le nickel bis-n-octadiényle ;
- . le nickel bis-n-cyclohexényle ;
- . le nickel n-allyl-n-méthallylique ; et
- 5 . le nickel bis-n-cyclooctatriényle.

10 - Système catalytique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que les composants (A) et (B) sont présents dans des quantités telles que le rapport molaire nickel sur ligand(s) est  
10 compris entre 1 et 100.

11 - Système catalytique selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les composants (A) et (B) sont présents dans des quantités telles que le rapport molaire nickel sur ligand(s) est compris entre 2  
15 et 50.

12 - Procédé de polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'un système catalytique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11.

13 - Procédé selon la revendication 12,  
20 caractérisé par le fait que :  
- dans une première étape, on introduit dans un réacteur, séparément ou simultanément, chacun des constituants (A) et (B) se trouvant en solution dans un solvant inerte, ainsi que le milieu réactionnel ; et  
25 - dans une seconde étape, on introduit le ou les oléfines, la (co)polymérisation ayant lieu à une température comprise entre 0 et 300°C et à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars.

14 - Procédé selon la revendication 13,  
30 caractérisé par le fait que l'on introduit les constituants (A) et (B) dans un rapport molaire nickel sur ligand(s) compris entre 1 et 100.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'on introduit les constituants  
35 (A) et (B) dans un rapport molaire nickel sur ligand(s) compris entre 2 et 50.

16 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait que l'on choisit le solvant

inerte des constituants (A) et (B) parmi les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges.

17 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est constitué par un milieu organique.

18 - Procédé selon la revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel comprend une phase aqueuse liquide continue, laquelle comprend plus de 30% en poids d'eau.

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la phase aqueuse est la seule phase liquide.

20 - Procédé selon la revendications 18, caractérisé par le fait que le milieu comprend une phase organique liquide.

21 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 20, caractérisé par le fait que l'on choisit le milieu ou la phase organique parmi :

- les hydrocarbures aliphatiques saturés, les hydrocarbures alicycliques saturés, les hydrocarbures aromatiques et leurs mélanges ; et
- dans la mesure où les conditions de polymérisation les conservent sous forme liquide, les  $\alpha$ -oléfines, les diènes non conjugués et leurs mélanges.

22 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent dispersant.

23 - Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que l'agent dispersant est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau, en particulier à raison de 0,01 à 5% en poids, par rapport au poids d'eau.

24 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend un agent émulsifiant.

25 - Procédé selon la revendication 24, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est présent

jusqu'à 10% en poids, en particulier à raison de 0,01 à 5% en poids, par rapport au poids d'eau.

26 - Procédé selon l'une des revendications 24 et 25, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en  
5 quantité supérieure à la concentration micellaire critique.

27 - Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que l'agent émulsifiant est en quantité suffisante pour que la polymérisation se déroule essentiellement dans les micelles.

10 28 - Procédé selon l'une des revendications 24 à 27, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

29 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que le milieu de polymérisation  
15 comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.

30 - Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif présente une solubilité dans l'eau inférieure à  $1 \times 10^{-3}$  mole par litre à 20°C.

20 31 - Procédé selon l'une des revendications 29 et 30, caractérisé par le fait que le co-tensio-actif est présent jusqu'à 10% en poids par rapport au poids d'eau.

32 - Procédé selon l'une des revendications 29 à 31, caractérisé par le fait que le rapport de la masse  
25 d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2.

33 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 32, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (A) dans le solvant inerte est comprise entre  
30 0,1 micromole et 100 millimoles par litre de solution.

34 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 33, caractérisé par le fait que la concentration du constituant (B) dans le solvant inerte est comprise entre 0,1 micromole et 200 millimoles par litre de solution.

35 35 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 34, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous atmosphère inerte.

36 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 35, caractérisé par le fait que dans une étape préliminaire, on met en contact les constituants (A) et (B) en solution dans leur solvant inerte, pendant une durée de 30 secondes à 10 minutes, avant leur introduction dans le milieu réactionnel.

37 - Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait que cette étape de précontact est réalisée sous atmosphère inerte, à une température comprise entre 0 et 100°C, en particulier entre 10 et 70°C.

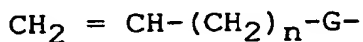
38 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 35, caractérisé par le fait que les constituants (A) et (B) qui se trouvent en solution dans leur solvant inerte, sont introduits de façon séparée dans le milieu réactionnel, celui-ci étant maintenu à une température de 0 à 100°C, en particulier de 10 à 70°C.

39 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 38, caractérisé par le fait que l'on conduit la (co)polymérisation à une température entre 25 et 200°C.

40 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 39, caractérisé par le fait que l'on conduit la (co)polymérisation à une pression totale absolue de 1 à 100 bars.

41 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 40, caractérisé par le fait que l'on introduit la ou les oléfines, sous forme liquide ou gazeuse, destinées à être polymérisées, sous agitation suffisante du milieu de polymérisation, en particulier sous agitation allant de 10 à 10 000 révolutions par minute.

42 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 41, caractérisé par le fait que les oléfines sont choisies parmi l'éthylène, les  $\alpha$ -oléfines, les oléfines cycliques et les composés de formule :



35

dans laquelle :

- n représente un nombre entier de 2 à 20 ; et

- G représente un radical choisi parmi :

-OH ;  $\text{CHOHCH}_2\text{OH}$  ; OT ;  $-\text{CF}_3$  ;  $-\text{COOT}$  ;  $-\text{COOH}$  ;  
 $-\text{Si}(\text{OH})_3$  ;  $-\text{Si}(\text{OT})_3$ ,

5 T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1  
à 20 atomes de carbone.

43 - Procédé selon l'une des revendications 13 à  
41, caractérisé par le fait qu'au moins une oléfine est  
l'éthylène.

10 44 - Procédé selon l'une des revendications 24 à  
43, caractérisé par le fait qu'il mène à un latex, le cas  
échéant après une étape de filtration.

15 45 - Procédé selon la revendication 44,  
caractérisé par le fait que le latex, est un polyéthylène  
haute densité ou un polyéthylène moyenne densité ou un  
polyéthylène basse densité.

46 - Latex d'un polymère d'au moins une oléfine.

47 - Latex de polyéthylène haute densité.

48 - Latex de polyéthylène moyenne densité.

49 - Latex de polyéthylène basse densité.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

THIS PAGE BLANK (USPTO)